

REC'D 26 MAR 2003 WIPO PCT

Intyg Certificate



Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

- (71) Sökande Sandvik AB, Sandviken SE Applicant (s)
- (21) Patentansökningsnummer 0201042-9 Patent application number
- (86) Ingivningsdatum Date of filing

2002-04-05

Stockholm, 2003-03-12

För Patent- och registreringsverket For the Patent- and Registration Office

Lina Oljeqvist

Avgift Fee

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) Tillverkningsförfarande för ett värmeelement av molybdensilicidtyp, jämte ett värmeelement.

Föreliggande uppfinning hänför sig till ett förfarande för tillverkning av ett värmeelement av molybdensilicidtyp jämte ett värmeelement.

I de svenska patenten nr 0003512-1 och 0004329-9 beskrives elektriska motståndselement av molybdensilicidtyp. Enligt patentet 0003512-1 innehåller värmeelementets motståndsmaterial Mo $(Si_{1-x}Al_x)_2$, där detta material bringas innehålla aluminium i tillräcklig grad för att pestbildning väsentligen förhindras.

- Det har nämligen visat sig att när ett sådant material opereras vid ett temperaturintervall av 400 -600 °C bildas ingen eller endast mycket liten mängd pest. Pest bildas genom att MoSi₂ och O₂ bildar MoO₃.
- 20 Att pestbildningen kraftigt minskar eller försvinner beror på att Al_2O_3 bildas på elementets yta.

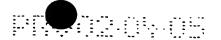
Enligt en föredragen utföringsform bringas x ligga i intervallet 0.2 - 0.6.

25

30

Det andra patentet nr 0004329-9 avser ett förfarande för att öka livslängden för värmeelement väsentligen bestående av molybdendisilicid samt legeringar av detta grundmaterial, där elementet opererar vid en hög temperatur.

Enligt patentet bringas värmeelementet att innehålla aluminium i tillräcklig grad för att ett stabilt, långsamt växande



skikt av aluminiumoxid ska upprätthållas på värmeelementets yta.

Enligt ett föredraget utförande bringas värmeelementets material innehålla $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$, där x ligger i intervallet 0.2 – 0.6.

Ett material av molybdensilicidtyp med aluminium har visat sig uppvisa förbättrade korrosionsegenskaper både vid låg och hög temperatur.

10

Vid tillverkning av dylika material blandas ofta MoSi2 pulver med oxidiska råmaterial såsom aluminosilikater. När råmaterialet bentonitlera används erhålls en relativt låg smältpunkt spom bidrar till s.k. smältfassintring resulterande i täta material innehållande MoSi2 samt en andel om 15 - 20 vol% aluminiumsilikat.

Bentonitlera har olika sammansättningar. Vissa bentoniter innehåller 60 vikts% SiO₂ och vissa innehåller drygt 70 vikts% SiO₂. Innehållet av Al₂O₃ varierar men ligger normalt mellan 13 - 20 vikts%. Smältpunkten varierar mellan omkring 1200 - 1400 °C.

Bentonitlera innehållande huvudsakligen SiO₂ kan användas vid tillverkning av värmeelement innehållande Mo(Si_{1-x}Al_x)₂. Vid sintring med en Al - legerad silicid sker härvid en kemisk utbytesreaktion där syrets högre affinitet till Al än till Si leder till att Si lämnar aluminiumsilikatet och går till siliciden orskat av att Al lämnar siliciden och sugs upp av oxidfasen. Denna utbytesreaktion bidrar även till en förbättrad sintringsbarhet hos kompositmaterialet. Det slutliga



materialet innehåller väsentligen en Al - utarmad Mo $(Si_{1-x}Al_x)_2$, där oxidfasen i allt väsentligt innehåller Al $_2O_3$.

Det normala tillverkningsförfarandet är att molybden, kisel och aluminium i pulverform blandas och antändes, normalt under skyddsgasatmosfär. Detta ger en kaka av materialet Mo(Si_{1-y}Al_y)₂, där y är större än x i formeln ovan på grund av nämnda utbytesreaktion. Reaktionen är exotermisk. Därefter krossas kakan och finmales till en partikelstorlek av normalt 1 - 20 mikrometer. Detta pulver blandas med bentonitlera så att ett våtkeramiskt material bildas. Materialet extruderas och torkas till en stång med det blivande elementets diameter. Därefter sintras materialet vid en temperatur överstigande ingående komponenters smälttemperatur.

Det föreligger dock ett problem med element av föreliggande slag. Detta problem är att den oxid som bildas på elementets yta, nämligen $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, ibland skalar, dvs lossnar från elementytan, vid cyklisk drift.

En skalande oxid ger ett sämre skydd mot fortsatt oxidation av aluminium som snabbare utarmas ur elementets ytskikt. En skalade oxid kan dessutom förorena den ugn i viket elementet är monterat med risk för att prestanda och utssende hos värmebehandlade produkter i ugnar med dylika element kraftigt försämras. Detta begränsar således användandet av dylika element i värmningsprocesser.

Föreliggande uppfinning löser detta problem.

15 .

20

25

30

Föreliggande uppfinning hänför sig således till ett förfarande för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial, och utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ och Al_2O_3 tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid ($Mo(Si_{1-y}Al_y)_2$) blandas med SiO_2 , där SiO_2 har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

Vidare hänför sig uppfinningen till ett värmeelement av det slag och med de huvudsakliga särdrag som anges i patentkravet 5.

10 Nedan beskrives uppfinningen närmare.

5

15

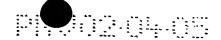
20

25

Föreliggande tillverkningsförfarande av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial sker ett pulver väsentligen innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ blandas med SiO_2 med en hög reningsgrad. Ren kiseldioxid har en smälttemperatur av ungefär 1700 °C. Vid användandet av SiO_2 medför dock nämnda utbytesreaktion mellan Si i oxiden och Al i siliciden att materialet sintrar väl till ett tätt material med hög densitet.

Nämnda SiO₂ kan föreligga som ren SiO₂ eller som aluminiumsilikater med hög renhet. Emellertid kan SiO₂ ingå i silikater, där övriga ämnen i silikatet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan legeras med ämnet eller ämnena ifråga och sådana egenskaper att molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles. Exempel på tänkbara material är mullit och sillimanit.

Genom uppfinningen ersätts således bentonitleran med kiseldioxid, varigenom föroreningar i bentonitleran, såsom Mg, Ca, Fe, Na och K inte överföres till elementet, varigenom den negativa inverkan på elementets funktion som föroreningarna har elimineras.



5

Det är möjligt att delvis substituera molybden med Rh eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ utan att kristallgittrets symmetri förändras.

Det har överraskande visat sig att vid låga föroreningshalter erhålls en oxid som inte skalar efter cyklisk drift mellan rumstemperatur och hög temperatur, exempelvis 1500 °C.

Enligt en utföringsform bringas x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.

Enligt ytterligare ett föredraget utförande bringas x ligga i intervallet 0.45 - 0.55.

Föreliggande uppfinning löser således det inledningsvis nämnda problemet och medför att föreliggande element med fördel kan användas i ugnar utan att påverka det material som behandlas i ugnen.

Föreliggande uppfinning skall inte anses begränsad till ovan angivna utföringsformer utan kan varieras inom dess av bifogade patentkrav angivna ram.

25

20

15

5

Patentkrav.

10

15

- 1. Förfarande för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial, k ä n n e t e c k n a t a v, att ett material väsentligen innehållande Mo(Si_{1-x}Al_x)₂ och Al₂O₃ tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid (Mo(Si_{1-y}Al_y)₂) blandas med SiO₂, där SiO₂ har en renhetsgrad av åtminstone 98%.
- 2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v, att nämnda SiO_2 ingår i silikater, där övriga ämnen i silikatet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan legeras med ämnet eller ämnena ifråga sådana egenskaper att molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles.
 - 3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.4 0.6.
- 20 4. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.45 0.55.
 - 5. Förfarande enligt krav 1, 2, 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t a v, att molybden delvis substitueras av Rh eller W i materialet $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$.
 - 6. Elektriskt motståndsvärmeelement väsentligen bestående molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial, känneteckna tav, att det väsentligen består av materialen $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al2O3, där vid tillverkningen SiO_2 tillförts med en reningsgrad av åtminstone 98 %.
 - 7. Värmeelement enligt krav 5, kännetecknat av

att x ligger i intervallet 0.4 - 0.6.

- 8. Värmeelement enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.45-0.55.
- 9. Värmeelement enligt krav 5, 6, 7 eller 8, känne tecknat av, att molybden delvis substituerats av Rh eller W i materialet $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$.

Sammandrag.

Förfarande för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial.

Uppfinningen utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande Mo $(Si_{1-x}Al_x)_2$ och Al_2O_3 tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid (Mo $(Si_{1-y}Al_y)_2$) blandas med SiO_2 , där SiO_2 har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

Uppfinningen avser även ett värmeelement.

15

10